

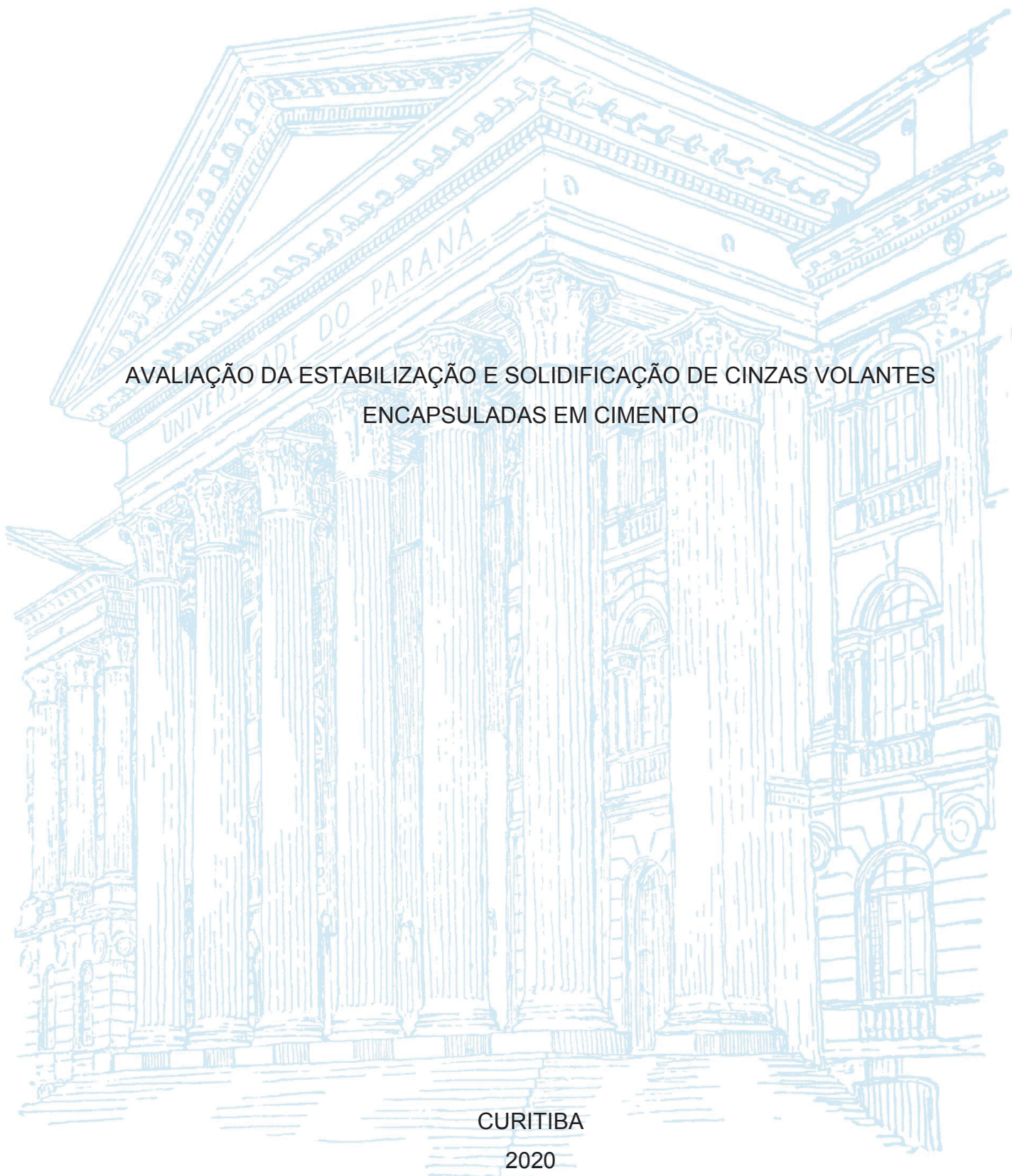
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA TORRES GHIGGI

AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE CINZAS VOLANTES
ENCAPSULADAS EM CIMENTO

CURITIBA

2020



MAYARA TORRES GHIGGI

AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE CINZAS VOLANTES
ENCAPSULADAS EM CIMENTO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner

CURITIBA
2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

G423a

Ghiggi, Mayara Torres

Avaliação da estabilização e solidificação de cinzas volantes encapsuladas em cimento [recurso eletrônico] / Mayara Torres Ghiggi. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2020.

Orientador: Sandro José Froehner .

1. Cinzas volantes. 2. Cinzas de carvão. 3. Metais pesados. 4. Cimento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Froehner, Sandro José. III. Título.

CDD: 662.62

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MAYARA TORRES GHIGGI** intitulada: **Avaliação da estabilização e solidificação de cinzas volantes encapsuladas em cimento**, sob orientação do Prof. Dr. SANDRO JOSÉ FROEHNER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 06 de Março de 2020.



SANDRO JOSÉ FROEHNER

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



SELMA APARECIDA CUBAS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - DEP. DE HIDRÁULICA)



MICHAEL MANNICH

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida, pela minha trajetória, pelos momentos que vivi que me trouxeram até aqui e pela conclusão de mais esta etapa.

Ao meu noivo Ademilson e aos meus pais, agradeço por terem estado ao meu lado e me apoiado durante o período da pesquisa, por terem suportado meus altos e baixos e por todo amor que sempre me cercou.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Sandro José Froehner que me acompanha desde a graduação e me orientou na pesquisa, aos técnicos de laboratório por todo auxílio nos experimentos e aos meus colegas de laboratório pelo aprendizado, conversas, boa companhia e muita diversão.

Agradeço à Companhia Paranaense de Energia – COPEL que disponibilizou cinzas volantes da Usina Termelétrica de Figueira no Paraná e aos laboratórios LABEAM, LAMIR e LNP por disponibilizarem seus espaços, insumos e equipamentos para a realização da pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, meus agradecimentos.

RESUMO

A geração de energia a partir da combustão do carvão mineral gera um passivo ambiental potencialmente perigoso com relação ao seu conteúdo de metais, são as chamadas cinzas volantes, cuja geração ocorre em larga escala. As opções de tratamento deste passivo são bastante escassas e por vezes nulas, ocorrendo nada além de um armazenamento em aterros para este fim. Uma opção de tratamento é a técnica de Estabilização/Solidificação (S/S), que tem por objetivo reduzir a mobilidade de metais e melhorar as características físicas do resíduo por meio da solidificação. Neste contexto, o cimento Portland tem sido sugerido como um método eficaz de S/S físico-química para resíduos perigosos contendo metais. Esta pesquisa visa avaliar a estabilização e solidificação de metais em diferentes misturas de cimento Portland com cinzas volantes amostradas da Usina Termelétrica de Figueira, no Paraná. A estabilização da cinza volante foi investigada a partir de dois testes de lixiviação propostos para determinar a eficiência do encapsulamento, estudando a dissolução dos metais cobre e cromo da cinza na matriz cimentícia. O primeiro é o teste oficial para ensaios de lixiviação no Brasil descrito pela NBR 10005:2004. O segundo teste é realizado sob uma faixa de condições de pH, em meio ácido (pH 3,0), meio neutro (pH 7,0) e meio básico (pH 11,0). Os resultados obtidos apresentaram que a maior eficiência na estabilização ocorreu em misturas com maiores quantidades de cimento em relação às cinzas (20% de cinzas) e com altos valores de pH. Este processo é eficiente por que no pH da mistura diversos cátions de múltiplas valências são convertidos em hidróxidos e carbonatos insolúveis. Os íons metálicos são incorporados na estrutura cristalina que os minerais do cimento formam após o processo de hidratação, o que coopera com a solidificação do resíduo.

Palavras-chave: Estabilização/Solidificação. Metais pesados. Cimento Portland. Cinzas volantes.

ABSTRACT

The power generation from the combustion of mineral coal generates a potentially dangerous residue in relation to its metal content, they are called fly ash, whose generation occurs on a large scale. The options for treating this waste are quite scarce and sometimes null, with nothing more than landfill storage for this purpose. An treatment option is the Stabilization/Solidification (S/S) technique, which aims to reduce the mobility of metals and improve the physical characteristics of the waste through solidification. In this context, Portland cement has been suggested as an effective method of physical-chemical S/S for hazardous waste containing metals. This research aims to evaluate the stabilization and solidification of metals in different mixtures of Portland cement with fly ash sampled from the Figueira Thermal Power Plant, in Paraná. The stabilization of fly ash was investigated based on two proposed leaching tests to determine the encapsulation efficiency, studying the dissolution of the copper and chromium metals in the cement matrix. The first is the official test for leaching tests in Brazil described by NBR 10005: 2004. The second test is performed under a range of pH conditions, in an acid medium (pH 3,0), neutral medium (pH 7,0) and basic medium (pH 11,0). The results obtained showed that the greatest efficiency in stabilization occurred in mixtures with higher amounts of cement compared to ashes (20% ash) and with high pH values. This process is efficient because at the pH of the mixture several cations of multiple valences are converted into insoluble hydroxides and carbonates. Metal ions are incorporated into the crystalline structure that cement minerals form after the hydration process, which cooperates with the solidification of the residue.

Keywords: Stabilization/Solidification. Heavy metals. Portland cement. Fly ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização da Usina Termelétrica de Figueira, no Paraná.	22
Figura 2 – Vista aérea da Usina Termelétrica de Figueira, no Paraná.	23
Figura 3 – Pulverização das amostras de cinza volante e cimento Portland e análise de FRX: a) balança analítica; b) moinho de anéis; c) amostra pulverizada; d) mufla; e) FRX.....	25
Figura 4 – Microscópio eletrônico de varredura com amostra pulverizada e bloco de teste.....	26
Figura 5 – Blocos de teste secando em temperatura ambiente.	27
Figura 6 – (a) bloco (cinza + cimento) após cura de 28 dias; (b) bloco após a moagem; (c) lixiviação por agitação durante 18 horas; (d) filtração a vácuo; (e) medição de pH; (f) extrato lixiviado	29
Figura 7 – Fluxograma dos métodos de Lixiviação.	30
Figura 8 – Imagens de MEV com ampliação de 1000x das amostras brutas de (a) cimento Portland e (b) cinza volante e espectros de formações selecionadas nas imagens	33
Figura 9 – Imagem de SEM com ampliação de 2000x da amostra cimento/cinza (1:1) após 28 dias da hidratação espectros de formações selecionadas nas imagens	35
Figura 10 – Resultados da concentração de Cu e Cr obtidos pelo teste de lixiviação com dependência de pH realizado nas amostras brutas de cimento Portland e cinza volante.....	36
Figura 11: Resultados da lixiviação de Cu e Cr para as amostras com 20%, 40% e 60% de cinza volante para todos os cinco testes pelo método NBR 10005:2004	38
Figura 12 – Resultados da lixiviação de Cu e Cr para as amostras com 20%, 40% e 60% de cinza volante para todos os cinco testes pelo método de dependência de pH	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formação dos blocos	27
Tabela 2 – Condições de operação do ICP – OES	30
Tabela 3 – Composição química da cinza volante e do cimento Portland por FRX ..	31
Tabela 4 – Resultados da concentração de Cu e Cr obtidos pelos dois testes de lixiviação realizados nas amostras brutas de cimento Portland e cinza volante.....	37
Tabela 5 – Eficiência de retenção de metais pelo método NBR 10005:2004.....	41
Tabela 6 – Eficiência de retenção de metais pelo método de dependência de pH ...	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS.....	12
1.1.1	Objetivo Geral.....	12
1.1.2	Objetivos Específicos.....	12
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	13
2.2	CINZAS VOLANTES.....	15
2.3	METAIS PESADOS	17
2.4	CIMENTO PORTLAND	18
2.5	ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO (S/S).....	20
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1	ESTUDO DE CASO: USINA TÉRMELETRICA DE FIGUEIRA – UTEFA.....	22
3.2	COLETA E ARMAZENAGEM DA CINZA E CIMENTO.....	24
3.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X	24
3.4	MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	25
3.5	S/S COM BASE EM CIMENTO PORTLAND	26
3.6	ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	27
3.6.1	Ensaio de lixiviação segundo NBR 10005:2004	27
3.6.2	Ensaio de lixiviação a diferentes valores de pH.....	28
3.7	ANÁLISE DE METAIS POR ICP – OES	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE E DO CIMENTO PORTLAND....	31
4.2	LIXIVIAÇÃO DAS MATRIZES PÓS-TRATAMENTO	37
4.3	EFICIÊNCIA NA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS	40
5	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento e desenvolvimento das sociedades modernas também é crescente a demanda de energia, sendo as usinas termelétricas uma das formas de geração, cujo processo produtivo gera resíduos, por vezes perigosos.

No âmbito mundial, apesar dos desafios impostos ao setor energético, em especial o aquecimento global e a busca por uma matriz energética cada vez mais renovável, os combustíveis fósseis seguem figurando como estratégicos para atender, de forma segura, a crescente demanda de energia global (BRASIL, 2018). Segundo a World Energy Outlook (OECD/IEA, 2015), em 2013, o carvão mineral foi a fonte de maior geração de energia no cenário mundial, contribuindo com 41% dos 23.318 TWh de eletricidade gerados, o que faz dele a principal fonte de geração de energia elétrica no mundo, quase o dobro da participação da segunda maior fonte, o gás natural, com 22%. O documento prevê uma significativa diminuição da participação do carvão na geração de energia elétrica mundial para 2040, porém ainda correspondendo a 30% da oferta.

Com relação às reservas de carvão mundiais, o Brasil é o 13º país em termos de reservas provadas de carvão mineral, com apenas 0,7% do total global (BRASIL, 2018). Rohde e Machado (2016) relatam que, das reservas de carvão fóssil conhecidas no Brasil, aproximadamente 32,3 bilhões de toneladas, o Rio Grande do Sul detém as maiores reservas, representando cerca de 89% do total nacional, ao lado do segundo produtor, Santa Catarina, com cerca de 10% e o Paraná é o terceiro que dispõe de aproximadamente 1% das reservas nacionais conhecidas. Pelas características dos carvões fósseis do sul do Brasil, tais como baixo poder calorífico, alto teor de matéria orgânica e de enxofre, a sua utilização tem sido direcionada preferencialmente para a geração de vapor, em termelétricas, sendo hoje a forma mais expressiva de utilização desse combustível.

A matéria mineral associada ao carvão, que não foi separada dele no processo de beneficiamento, constitui-se de um material inerte nos processos de gaseificação ou combustão direta do carvão. São as chamadas cinzas e, conforme o processo de gaseificação ou queima do carvão, se apresentam sob diversas formas, dentre elas: escórias, cinzas de fundo e cinzas volantes. As cinzas volantes (*fly ash*) são constituídas de partículas extremamente finas, menores que 0,15 mm, leves e que são arrastadas pelos gases de combustão de fornalhas ou gases gerados em

gaseificadores industriais. A maior parte dessas partículas é retida por um sistema de captação, tais como: filtros de tecido, ciclones, precipitadores eletrostáticos, entre outros. As grandes unidades produtoras desse tipo de cinza são as usinas termelétricas e centrais de vapor (ROHDE; MACHADO, 2016).

A intensificação do uso da queima do carvão tende a aumentar o problema de gestão destes resíduos gerados em várias partes do mundo e que resultam em danos ambientais e de saúde. Em virtude de suas características físicas, as cinzas volantes podem ocupar muitos hectares nas proximidades da usina que a produz, devido à sua finura é muito difícil lidar com as cinzas no estado seco, podem corroer superfícies estruturais e afetar plantações, polui solo, ar e água e a inalação prolongada das cinzas pode provocar doenças respiratórias (BASU et al., 2009).

A procura por destinações da cinza volante vem levando pesquisadores à busca por aplicações seguras e vantajosas como aditivo em diversos processos produtivos. Junior et al. (2012) afirma que é de grande importância a caracterização físico-química e mineralógica das mesmas para adequar às melhores formas de aplicações industriais. Algumas das aplicações que vem sendo estudadas ao longo dos anos são a remediação de drenagem ácida de minas (FUNGARO; IZIDORO, 2006), sua conversão em zeólitas por fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico (KOSHY; SINGH, 2016), geração de geopolímeros para aplicações industriais (FENG et al., 2015, ZHUANG et al., 2016, TONIOLO; BOCCACCINI, 2017, WANG et al., 2018), tratamento de águas residuais (MUSHTAQ et al., 2019), captura de CO₂ (SIRIRUANG et al., 2016,) e principalmente como aditivo no cimento Portland (SOBIECKA, 2013, MONTAÑÉS et al., 2014, SHAIKH; SUPIT, 2015, RAFIEIZONOOZ et al., 2016, TANG et al., 2016, WANG et al., 2018b).

Em contrapartida, as cinzas contendo metais pesados e sua natureza não degradável, limitam o seu tratamento e, conseqüentemente, sua aplicação em outros processos. Para estes casos, uma tecnologia que vem sendo utilizada com objetivo de tratar estes resíduos é a Estabilização/Solidificação (S/S), termo que se refere a uma categoria de processos de tratamento, cujas finalidades principais são reduzir a mobilidade de contaminantes e converter resíduos perigosos em uma forma de resíduos ambientalmente aceitáveis (HUNCE et al., 2012).

Neste contexto, a presente pesquisa tem por objetivo avaliar a Estabilização/Solidificação de cinzas volantes de termelétrica com aplicação deste na matriz cimentícia. Promover uma alta contaminação da cinza com dois metais,

cobre e cromo e avaliar a eficiência da estabilização/solidificação no cimento por meio de testes de lixiviação adotados da norma brasileira e teste de dependência de pH, dada a ampla variabilidade da solubilização de metais a diferentes pHs

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a estabilização/solidificação de cinzas volantes geradas pela queima do carvão mineral em usinas termelétricas, após um tratamento com base em cimento Portland.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o cimento Portland e as cinzas volantes geradas na Usina Termelétrica de Figueira.
- Realizar um tratamento das cinzas volantes e das misturas pós-contaminação com metal, por meio de um processo S/S com base em cimento Portland.
- Avaliar a eficiência do processo S/S das cinzas volantes por meio de dois testes de lixiviação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Para resíduos sólidos, algumas definições são aceitas. A ABNT NBR 10004:2004 que dispõe sobre a classificação dos resíduos sólidos e a Resolução CONAMA 5 de 1993 define resíduos sólidos como:

[...] resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, regulamentada pelo decreto 7.404, de 23 de dezembro de 2010, que dispõe sobre a Política Nacional dos Resíduos Sólidos – PNRS no Brasil define resíduos sólidos como:

[...] material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Uma vez definidos pelas normas vigentes, classificar os resíduos sólidos gerados em uma determinada atividade é de grande importância para estruturar um plano de gestão adequado. A partir da classificação são definidas as etapas de coleta, armazenagem, transporte, manipulação e destinação final, de acordo com cada tipo de resíduo.

De acordo com a NBR 10004:2004, a classificação pode se dar por duas principais maneiras: i) por meio da realização de testes: lixiviação, solubilização,

identificação da composição e características químicas e (ii) da identificação da natureza do processo industrial do resíduo. Assim, sabe-se que mesmo sem a realização de testes específicos, a origem do resíduo é capaz de revelar a sua periculosidade. De acordo com a norma, os resíduos podem ser classificados de acordo com o seu grau de periculosidade como:

- a) Resíduos classe I – Perigosos
- b) Resíduos classe II – Não perigosos
 - Resíduos Classe II A – Não inertes
 - Resíduos Classe II B – Inertes

A NBR 10004:2004 afirma que resíduos perigosos são aqueles que apresentam periculosidade. A norma define periculosidade de um resíduo como sendo a característica apresentada por ele que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar: a) risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices; b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Adicionalmente, também é classificado como resíduo perigoso aquele que apresentar pelo menos uma destas características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade ou constem nos anexos A ou B da referida norma.

Os resíduos que não se enquadram na classe I – Perigosos são classificados como classe II – Não perigosos. Esta classe apresenta uma subdivisão entre os que são A (não Inertes) e B (inertes).

Para serem classificados como II A os resíduos devem apresentar pelo menos uma destas características: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. De acordo com a norma, serão classificados como II B quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G da ABNT NBR 10004.

Os processos conhecidos de tratamento de resíduos sólidos podem ser agrupados em três classes: os processos físicos, que em geral são utilizados como

pré-tratamento, visando a separação dos sólidos e de líquidos imiscíveis, os processos químicos, que podem envolver reações com os componentes do resíduo, e os processos biológicos, que consistem da utilização de bactérias, fungos ou algas para remover compostos perigosos do resíduo. A escolha do processo depende das características físicas e químicas dos resíduos, bem como das condições externas do local para a aplicação da técnica.

2.2 CINZAS VOLANTES

Cinza volante é um resíduo sólido composto por partículas finas que são expulsas da caldeira com gases de combustão em usinas movidas a carvão, como termelétricas. Geralmente é capturado dos gases de combustão por precipitadores eletrostáticos ou outro equipamento de filtragem de partículas antes que os gases cheguem às chaminés. Dependendo da fonte do carvão que está sendo queimado, os componentes da cinza volante variam consideravelmente. Em geral, os componentes incluem tipicamente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e Fe_2O_3 (ZHUANG et al., 2016).

Cinzas volantes de carvão representam até 20% em peso do carvão de alimentação e geralmente são encontradas na forma de cinzas grossas e cinzas finas, que representam 5% a 15% e 85% a 95% em peso do total de cinzas geradas, respectivamente. Fisicamente, as cinzas volantes ocorrem como partículas finas com um tamanho médio de 20 μm e possuem densidade de baixa a média (0,54 – 0,86 g/cm^3), alta área superficial (300 – 500 m^2/kg) e textura leve. A observação morfológica revela que as partículas de cinza volante são predominantemente esféricas e consistem em esferas sólidas, detritos de forma irregular e carbono poroso não queimado (YAO et al., 2015).

A classificação americana da cinza volante, dada pela norma ASTM C618, é baseada no tipo de carvão que a originou. A cinza volante mais comum vem do carvão betuminoso, é principalmente silicosa e é identificada como cinza volante Classe F, contendo baixo teor de óxido de cálcio. Carvão sub-betuminoso e lignita resultam em uma cinza com elevado teor de cálcio, denominada cinza volante Classe C, com um teor total de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 entre 50% e 70% em peso e teor de CaO em mais de 20% em peso (NEVILLE, 2016).

O impacto ambiental das cinzas volantes de carvão é reconhecido. A maioria dos métodos de disposição de cinzas leva ao despejo de cinzas volantes em

terrenos abertos. De acordo com Yao et al., (2015) a exposição repetida às cinzas volantes pode causar irritação nos olhos, pele, nariz, garganta e trato respiratório. Elas podem chegar ao subsolo, causar assoreamento, obstruir os sistemas de drenagem natural e contaminar as águas subterrâneas com metais pesados.

Estudos têm sido realizados com objetivo de minimizar o impacto da cinza volante ao meio ambiente, dentre eles estão a geração de geopolímeros para aplicações industriais, (FENG et al., 2015, ZHUANG et al., 2016, TONIOLO; BOCCACCINI, 2017, WANG et al., 2018), síntese de zeólitas para tratamento de água (KOSHY; SINGH, 2016), e principalmente aditivo no cimento Portland (MONTAÑÉS et al., 2014, SHAIKH; SUPIT, 2015, RAFIEIZONOOZ et al., 2016, TANG et al., 2016, WANG et al., 2018b).

A incorporação de cinzas volantes como substituição parcial do cimento no concreto é uma prática comum. Elas possuem atividade pozolânica atribuída à presença de SiO_2 e Al_2O_3 . Ele reage com o hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento para formar Silicato de Cálcio Hidratado (CSH) e Aluminato de Cálcio Hidratado (CAH), que são eficazes na formação de uma matriz mais densa, resultando em maior resistência e melhor durabilidade (SHAIKH; SUPIT, 2015). Estas propriedades pozolânicas o tornam útil para a substituição de cimento em aplicações de concreto e outras construções. A substituição parcial do cimento pelas cinzas volantes Classe F reduz o calor da hidratação e, portanto, o risco de rachaduras no concreto em seu estágio inicial (YAO et al., 2015). Neville (2016) afirma que há uma melhora da resistência do concreto devido à cinza volante, não somente consequência de sua pozolanicidade, mas também da capacidade de as partículas extremamente finas se encaixarem entre as partículas de cimento.

Estudos apontam diferentes quantidades de cinzas volantes que podem ser adicionadas ao cimento Portland. De acordo com Shaikh e Supit (2015), a quantidade de cinza volante para substituir o cimento para aplicação típica é limitada de 15% a 20% em massa do material cimentício total. Yao et al., (2015) afirma que em geral, a quantidade aditiva de cinza volante varia de 15% a 35% em peso, podendo chegar a 70% em peso de concreto em construções como pavimentos, paredes e estacionamentos. Neville (2016) descreve que, segundo a norma europeia BS EM 197 – 1:2000, a proporção de cinzas volantes no cimento Portland pode ser de até 35%. Em resumo, a quantidade máxima é otimizada de acordo com

a utilização do cimento após a mistura, sendo estas descritas acima proporções que visam a utilização do cimento como aglutinante na construção civil.

2.3 METAIS PESADOS

A contaminação por metais pesados no ar, solo e água é um problema global e uma ameaça crescente para os seres humanos. Existem centenas de fontes de poluição por metais pesados, incluindo a combustão de carvão em usinas termelétricas. Verma et al. (2016) afirma que as cinzas volantes produzidas durante a combustão do carvão contêm alguns metais pesados tóxicos, tais como chumbo (Pb), níquel (Ni), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), cromo (Cr), etc. A extensão dos metais pesados nas cinzas volantes depende da mineralogia e distribuição granulométrica da matéria-prima sendo queimada e temperatura de combustão.

Geralmente, os vários métodos de tratamento para eliminar o impacto prejudicial desses metais possivelmente presentes nas cinzas volantes podem ser agrupados em três classes: (i) isolamento de metais usando extração de água; (ii) tratamento térmico, como sinterização, fusão ou vaporização, em que a cinza volante é aquecida a temperaturas em torno de 1300°C – 1400°C; e (iii) Solidificação/Estabilização (S/S) na qual metais potencialmente tóxicos têm sua mobilidade reduzida por encapsulamento físico e/ou são estabilizados quimicamente (WANG et al., 2015, CERBO et al., 2017, MA et al., 2019). Entretanto, conforme afirma Wang et al. (2015), embora muitos metais pesados e substâncias perigosas possam ser extraídos para recuperação e reciclagem usando o método de isolamento, este processo é muito complexo e requer pós-tratamento de águas residuais. No segundo método, metais pesados são incorporados no resíduo vitrificado ou separados do resíduo por evaporação, porém, alguns metais não podem ser completamente vaporizados podendo causar poluição secundária. Em comparação, o último método se apresenta como o mais vantajoso, pois a mobilidade de poluentes para o meio ambiente é reduzida por meio da estabilização química e da solidificação com materiais à base de um aglutinante.

O aglutinante mais utilizado para a estabilização de metais tem sido o cimento Portland. Conforme Daniil et al. (2018) os silicatos de cálcio hidratados (CSH) que são produzidos após a reação de hidratação do cimento formam uma matriz amorfa onde os metais pesados contidos em resíduos perigosos podem ser

imobilizados com eficiência. Neste processo o cromo pode acelerar a hidratação, substituir o alumínio nas fases de aluminato de cálcio hidratado (CAH), outro subproduto da hidratação do cimento, e induzir um aumento da resistência do produto através da formação de uma fase de Ca_2CrO_4 .

2.4 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é o material manufaturado mais importante da Terra, com cerca de 4 bilhões de toneladas por ano. É o principal ingrediente quimicamente ativo do concreto e, portanto, é essencial para a construção em todo o mundo (GARTNER et al., 2017).

As matérias-primas utilizadas na produção do cimento consistem, principalmente, em calcário, sílica, alumina e óxido de ferro. O processo de fabricação do cimento consiste essencialmente na moagem da matéria-prima, na sua mistura íntima em determinadas proporções e na queima (a temperaturas de até cerca de $1.450\text{ }^{\circ}\text{C}$) em grandes fornos rotativos, onde o material é sinterizado e parcialmente fundido, tomando a forma de esferas conhecidas como clínqueres. O clínquer é resfriado e recebe a adição de um pequeno teor de sulfato de cálcio, sendo então moído até se tornar um pó bastante fino. O material resultante é o cimento Portland, tão utilizado em todo o mundo (NEVILLE, 2016).

Cimentos Portland endurecem principalmente por hidratação, reação com a água, para formar fases minerais hidratadas que ligam os outros ingredientes do concreto, ou seja, cargas minerais e agregados minerais de tamanhos variados, que preenchem a maior parte do volume. Al-Kindi (2019) descreve que os três produtos principais da hidratação do cimento Portland são produzidos por reação rápida do cimento com água: Silicatos de Cálcio Hidratado (CSH), Aluminatos de Cálcio Hidratado (CAH) e Cal Hidratada $\text{Ca}(\text{OH})$, sendo o CSH a principal fase hidratada, um sólido pouco cristalino de composição variável, conhecido simplesmente como CSH para significar que seus principais componentes químicos são CaO , SiO_2 e H_2O (GARTNER et al., 2017).

Ao longo dos anos de utilização do cimento Portland, materiais cimentícios suplementares (MCS) têm sido incorporados na matriz. De acordo com Gartner et al. (2017), o cimento Portland normalmente requer uma grande quantidade de recursos, tais como calcário, argila e água no processo de fabricação. Materiais de baixo custo

podem ser usados também no processo de fabricação, incluindo resíduos que não são reutilizados atualmente em outros setores industriais, mas são abundantes e urgentes para descartar, como as cinzas volantes. Neville (2016) também afirma que um estímulo ao uso de alguns materiais suplementares foi dado pelas preocupações ambientais surgidas, por um lado, pela exploração de jazidas para as matérias-primas necessárias à produção do cimento Portland e, por outro lado, pelas maneiras de disposição de resíduos industriais, como a escória de alto-forno, a cinza volante ou a sílica ativa. Além disso, a produção do cimento Portland em si é ecologicamente prejudicial, já que, para a produção de uma tonelada de cimento, aproximadamente a mesma quantidade de dióxido de carbono é liberada na atmosfera.

De acordo com Fernández et al., (2018), o uso de MCSs em proporções e combinações adequadas na fabricação de materiais cimentícios pode ter vantagens técnicas, econômicas e ambientais, devido ao menor consumo de clínquer e à valorização de subprodutos industriais. Os MCSs mais usados na produção de cimento são escória de alto forno, cinzas volantes, carga de calcário, sílica ativa, pozolana natural e metacaulim. Entretanto, o autor relata que a substituição do cimento por altos teores de cinzas volantes pode significar uma diminuição no desempenho mecânico dos materiais cimentícios obtidos, especialmente em idades de hidratação precoces, sendo necessários tempos de cura mais longos para atingir valores de resistência semelhantes.

Estudos também têm sido realizados onde o cimento Portland tem sua importância na estabilização e solidificação de resíduos perigosos. Quando este é o objetivo da adição de MCSs na matriz cimentícia, o resultado é a destinação mais segura de resíduos ao aterro. Neste contexto, segundo Wang et al. (2018), metais pesados são estabilizados quimicamente e solidificados na matriz do cimento, impedindo a sua lixiviação para o meio. Sobiecka (2013) estudou diferentes misturas de cimento Portland com cinzas volantes para avaliar a estabilização de metais na matriz e obteve baixos valores de metais lixiviados para misturas de até 60% de cinzas volantes em proporção.

Tendo em vista os objetivos que devem ser alcançados em processos de estabilização, como fixação química dos contaminantes, estes podem ser obtidos nos processos baseados em cimento Portland pela formação de um sólido granular ou monolítico que incorpora o material residual. Os atributos de baixo custo e curta

duração do projeto popularizam o tratamento à base de cimento, que podem realizar o encapsulamento físico e a fixação química de substâncias perigosas para descarte (WANG et al., 2018).

2.5 ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO (S/S)

O depósito de resíduos solidificados em aterro sanitário requer o atendimento a certos critérios, como baixa lixiviação e baixa permeabilidade. Atualmente, existem métodos de remediação que foram implementados usando abordagens de imobilização. Um dos métodos promissores utilizados é o método de estabilização/solidificação (S/S). Para a aplicação do processo, as tecnologias S/S utilizam aglutinantes e aditivos com objetivo de reduzir a mobilidade e a toxicidade de contaminantes contidos nos resíduos e gerar um produto final sólido e inerte que pode ser reutilizado ou depositado em aterros sanitários de forma segura (HUNCE et al., 2012).

De acordo com Al-Kindi (2019), a S/S é uma tecnologia também usada para o tratamento de solo contaminado, sedimentos, lodo e resíduos, foi utilizado no tratamento de resíduos radioativos na década de 1950, e no tratamento de resíduos perigosos na década de 1970.

Montañés et al., (2014) define estabilização como uma técnica que reduz quimicamente o potencial de risco de um resíduo, convertendo os contaminantes em formas menos solúveis, móveis ou tóxicas. A solidificação é definida como uma técnica que encapsula o resíduo, formando um material sólido e não envolvem necessariamente uma interação química entre os contaminantes e os aditivos solidificantes.

Cerbo et al. (2017) afirma que as tecnologias S/S podem ser de natureza física e/ou química. Os processos físicos referem-se aos métodos de imobilização e à melhoria das propriedades de engenharia da matriz estabilizada. Processos químicos referem-se à modificação química dos resíduos, de modo que os componentes perigosos não sejam lixiviados ou que o processo de lixiviação seja substancialmente reduzido. Os métodos utilizados para determinar o nível de efetividade dos processos S/S envolvem a avaliação das características físicas, químicas e microestruturais da massa solidificada. A aplicação e o desenvolvimento da força são utilizados como indicadores para a solidificação, enquanto as

características de lixiviação são utilizadas para avaliar a extensão da fixação ou estabilização dos componentes perigosos.

De acordo com Quina (2005), para compreender os mecanismos de imobilização de metais em matrizes resultantes de S/S, é frequente realizar estudos com sais de metais, em vez de se usar diretamente resíduos, para ser mais fácil a interpretação dos resultados. No caso de reaproveitamento das cinzas como incremento na matriz cimentícia se faz necessária a realização dos testes de lixiviação oficialmente aceitos e publicados nas normas vigentes. Em contrapartida, Sobiecka (2013) afirma que o teste de dependência de pH é o melhor para caracterizar o comportamento geral de lixiviação de elementos em produtos cimentícios e é uma ferramenta na criação de diferentes cenários de exposição.

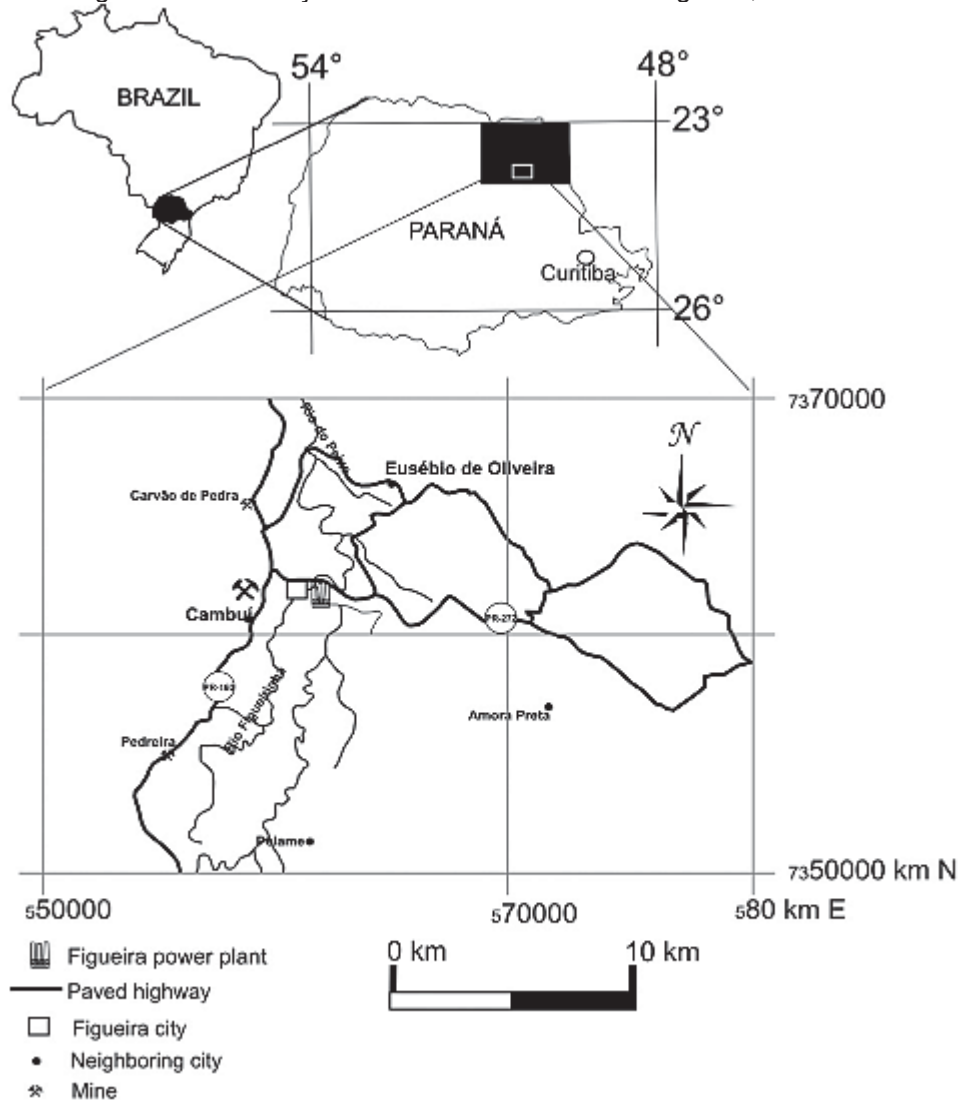
Nos testes é correto levar em consideração os poluentes alvos (metais pesados), não sendo possível distinguir claramente se os mecanismos de imobilização são físicos, químicos ou ambos, a experiência mostra que a maioria dos elementos eletropositivos são bem insolubilizados em matrizes de cimento através de estabilização química. Em geral, para baixas concentrações a solubilidade tende a ser controlada por mecanismos de adsorção. Deve notar-se que as fibras de CSH têm uma elevada área de superfície com muitos pontos de adsorção, sendo este o principal mecanismo de estabilização. Há produtos de hidratação que participam em ambos os tipos de imobilização. Os CSH podem imobilizar metais através de processos de adsorção, substituição e mistura de fases e a etringite permite substituição de moléculas negativamente carregadas por outras de tamanho equivalente (QUINA, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ESTUDO DE CASO: USINA TÉRMELÉTRICA DE FIGUEIRA – UTELFA

Esta pesquisa trata-se de um estudo de caso na Usina Termelétrica de Figueira, localizada na região denominada vale Rio do Peixe, às margens do Rio Laranjinha, onde está localizada a principal região carbonífera do Paraná, no Município de Figueira ($23^{\circ}50'57''$ Sul e $50^{\circ}24'11'$ Oeste), nordeste do estado (Figura 1). A cidade fica a aproximadamente 280 km de Curitiba, capital do estado (SALIN; BONOTTO, 2019).

Figura 1 – Localização da Usina Termelétrica de Figueira, no Paraná.



Fonte: Levandowski; Kalkreuth, 2009.

Figura 2 – Vista aérea da Usina Termelétrica de Figueira, no Paraná.



Fonte: Rohde; Machado, 2016

A instalação da usina (Figura 2) deu-se em duas fases. A primeira foi em 1963 com duas caldeiras e dois grupos geradores, e a segunda em 1966 com a instalação da terceira caldeira (USINA TERMELÉTRICA DE FIGUEIRA, 2018).

A operação e a manutenção da UTELEFA foram terceirizadas em 1997, sendo executadas atualmente pela Companhia Carbonífera do Cambuí, que também é responsável pelo fornecimento do carvão consumido na usina a qual tem potencial atual de geração de energia elétrica de 20 MW (USINA TERMELÉTRICA DE FIGUEIRA, 2018).

Basicamente, o processo de geração de energia na usina consiste na queima do carvão mineral, aproveitando o calor obtido para produção de vapor. Para processar a queima do carvão e transformar a energia térmica gerada em energia mecânica, utiliza-se água que se tornará vapor em altíssima pressão e temperatura, o qual moverá uma turbina que por sua vez acionará um gerador elétrico acoplado, gerando energia elétrica. Os equipamentos principais para isso são a caldeira, turbina e gerador elétrico. Rohde e Machado (2016) afirmam que o carvão é extraído da mina e, após ser beneficiado, é transportado até a Usina, chegando aos silos das caldeiras através de correias transportadoras. Cada caldeira possui três silos. Em seguida o carvão é pulverizado a aproximadamente 200 mesh e insuflado à fornalha onde se processa a queima. As cinzas são recolhidas e acondicionadas em local

próprio. Existe um pátio de reserva de carvão que oscila entre 10 mil a 1000 toneladas de carvão estocado. Segundo os autores, em 2016 a UTEFPA estava queimando 8100 t/mês de carvão, com 25 % de cinzas (270 t/dia de carvão ou 97200 t/ano). Com produção aproximada de 24300 t de cinzas/ano que vão para o aterro, sendo as cinzas volantes (84% do total) misturadas com as cinzas de fundo.

3.2 COLETA E ARMAZENAGEM DA CINZA E CIMENTO

Nesta pesquisa foram utilizadas cinzas provenientes de filtro tipo manga como resíduo industrial inorgânico a ser tratado. A cinza foi cedida pela Usina Termelétrica de Figueira, no Paraná, e armazenada em dessecador até seu uso.

A matriz base que foi utilizada para o processo de estabilização/solidificação foi cimento Portland, comprado em loja de material de construção e armazenado em dessecador até seu uso, dentro do prazo de validade do produto.

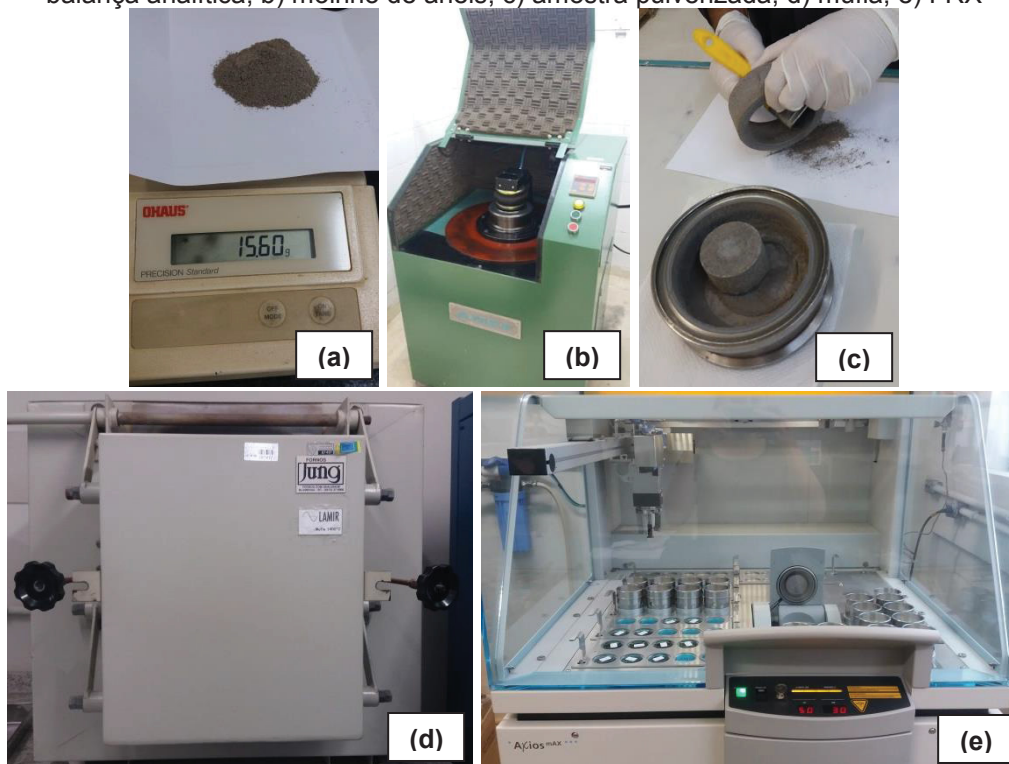
3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X

Os óxidos que compõem tanto a cinza volante como o cimento Portland foram analisados no laboratório LAMIR – UFPR, com a utilização de espectrômetro de fluorescência de raios – X (FRX), Panalytical, modelo Axios Max com tubo de raios – X de Rh (ródio).

As amostras foram deixadas por 24 horas em estufa, temperatura à 50 °C, para retirada de toda a umidade presente e levadas à um dessecador para esfriamento. Em seguida, aproximadamente 15 g de cada amostra foram pulverizadas em um moinho de anéis HERZOG HSM (Figura 4a, b, c) para seguir a análise em FRX.

Inicialmente foi realizado o ensaio de perda ao fogo por gravimetria em mufla (Figura 4d) a 1000 °C por 2 horas. A diferença de peso da amostra inicial para a amostra calcinada determinou a perda ao fogo. Em seguida, 7 g da amostra pulverizada foram misturadas à 1,5 g de uma cera orgânica (aglomerante) para compor a pastilha a ser prensada sobre uma base de ácido bórico. A leitura em FRX (Figura 4e) durou cerca de sete minutos por amostra, contemplando onze condições diferentes no equipamento para a varredura.

Figura 3 – Pulverização das amostras de cinza volante e cimento Portland e análise de FRX: a) balança analítica; b) moinho de anéis; c) amostra pulverizada; d) mufla; e) FRX



3.4 MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise morfológica das amostras foi realizada no laboratório LAMIR – UFPR, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Scanning Electron Microscope – SEM) compacto JEOL JSM – 6010LA (Figura 5).

Para a realização da análise das amostras pulverizadas, cinza e cimento, foi utilizada uma fita dupla face sobre o suporte onde as partículas foram aderidas e inseridas na câmara. As amostras de blocos do pós-tratamento com cimento foram quebradas em pequenos pedaços, dentre as quais se escolheu a que continha uma das faces mais lisa possível para não gerar sombras da própria amostra na captura das imagens. Durante todas as análises a temperatura da sala foi mantida à 20 °C, requisito para o uso do equipamento.

Ao mudar o detector do microscópio, foi possível distinguir quimicamente algumas formações observadas na imagem. A cada nova amostra foram selecionadas formações distintas. Os espectros de cada uma delas dá sua composição química majoritária. Esta etapa teve caráter investigativo, porém não conclusivo para toda a amostra, pois se trata de uma pequena parte de um todo.

Não se pode saber o espectro de todas as formações neste equipamento, apenas daquelas poucas selecionadas.

A investigação teve por objetivo buscar entender a forma como os componentes químicos reagem nesta nova matriz tratada com cimento e como estão arranjados os metais nesta configuração. A escolha das formações de interesse foi baseada em buscar as mais distintas estruturas observadas, abrangendo assim um maior número de componentes da amostra. Também, manipulando o brilho da imagem, deixando-a mais escura, buscaram-se os metais, pois refletem mais a luz que outras espécies químicas no microscópio eletrônico, dada sua elevada densidade em comparação às outras espécies presentes.

Figura 4 – Microscópio eletrônico de varredura com amostra pulverizada e bloco de teste.



3.5 S/S COM BASE EM CIMENTO PORTLAND

Para avaliar a S/S de cinzas volantes na mistura com cimento, foram realizados cinco testes. Para cada teste foram preparados três blocos com diferentes concentrações em massa de cinza volante, ao todo 15 blocos.

Em cada bloco foi fixada uma massa de cimento de 30 g e adicionada cinza volante para obter as concentrações 20%, 40% e 60% em massa. Esta configuração foi escolhida com base na pesquisa de Sobiecka (2013). Entretanto, partiu-se de concentrações acima de 20%, dado o fato de ser este um valor mínimo comum encontrado nos estudos de misturas de cinzas volantes com cimento Portland, conforme Neville (2016).

Os cinco testes foram diferenciados variando a concentração de metal: Teste 1: branco sem adição de metal; Teste 2: com adição de 500 mg/L de cobre; Teste 3: com adição de 500 mg/L de cromo; Teste 4: com adição de 1000 mg/L de

cobre; Teste 5: com adição de 1000 mg/L de cromo. A formação dos blocos é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 – Formação dos blocos

Teste	Bloco	Cimento (g)	Cinza (%)	Cobre (mg/L)	Cromo (mg/L)
Teste 1	T1A20	30	20	–	–
	T1A40		40		
	T1A60		60		
Teste 2	T2A20	30	20	500	–
	T2A40		40		
	T2A60		60		
Teste 3	T3A20	30	20	–	500
	T3A40		40		
	T3A60		60		
Teste 4	T4A20	30	20	1000	–
	T4A40		40		
	T4A60		60		
Teste 5	T5A20	30	20	–	1000
	T5A40		40		
	T5A60		60		

Os blocos descritos na tabela 1 foram formados em copos plásticos para evitar contaminação de metais, a proporção 1 água : 2 cimento foi definida com base em Neville (2016), com padronização de mistura feita por meio do uso de um agitador mecânico. Após a formação, os blocos seguiram para secagem em temperatura ambiente por 28 dias, tempo de cura do cimento (Figura 3).

Figura 5 – Blocos de teste secando em temperatura ambiente.



3.6 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

3.6.1 Ensaio de lixiviação segundo NBR 10005:2004

Inicialmente, o teste de lixiviação descrito pela NBR 10005:2004 foi utilizado para avaliar a estabilização/solidificação da cinza volante no cimento Portland. De

acordo com a norma, primeiramente foi necessário determinar a solução de extração, se a solução 1, contendo 5,7 ml de HOAc glacial, 64,3 ml de NaOH 1N, completado a 1 L de água deionizada, ou a solução 2, contendo 5,7 ml de HOAc glacial completado a 1 L de água deionizada. Esta escolha depende do pH da amostra a ser lixiviada. Para isto, os 15 blocos foram triturados com almofariz e pistilo. As etapas descritas a seguir foram realizadas com a cinza, o cimento e os 18 blocos já triturados.

Em um béquer foi pesado 5g de amostra e adicionado 96,5 ml de água deionizada, coberto com vidro de relógio e agitado por 5 min em agitador magnético. Em seguida, mediu-se o pH da solução. Para amostras cuja solução resultou em $\text{pH} \leq 5$ foi utilizada a solução de extração 1. Para as amostras cujo pH foi maior que 5, foram adicionados 3,5 ml de HCl 1N, coberto com vidro de relógio e aquecido a 50 °C por 10 min. Após esfriamento em temperatura ambiente, o pH foi medido novamente. As amostras cuja solução resultou em $\text{pH} \leq 5$ foi utilizada a solução de extração 1, as que resultaram $\text{pH} > 5$, a solução 2.

Após a escolha da solução para cada amostra, o ensaio (Figura 6) foi realizado pesando-se 5g em um béquer, adicionando-se 100 ml da solução extratora definida previamente para esta amostra. Mediu-se o pH inicial e esta foi tampada com papel filme de PVC. Em seguida, foi agitada em WTW OxiTop IS 12 por 18 horas, para garantir o contato da solução extratora com o maior número de partículas possível. Para obter o extrato lixiviado, a solução foi filtrada a vácuo em papel filtro de porosidade 0,6 μm previamente lavado com solução HNO_3 1N. Após a determinação do pH final, este foi congelado em tubos falcon até seguir para análise de metais em ICP – OES, no laboratório LNP – UFPR.

3.6.2 Ensaio de lixiviação a diferentes valores de pH

O teste de dependência de pH realizado por Sobiecka (2013) foi utilizado como segundo teste de lixiviação nesta pesquisa, para medir a eficiência do tratamento S/S com base em cimento Portland. Este teste é uma modificação do ensaio de lixiviação descrito na subseção 3.6.1, onde a solução extratora é mais concentrada para atingir pHs mais ácidos na mistura com a amostra.

Para as amostras de cinza, cimento e os 15 blocos foi realizada lixiviação com diferentes soluções extratoras cujos pHs finais (solução + amostra) foram 3, 7 e

11. Por se tratar ao todo de 20 amostras distintas entre si, o pH de cada uma foi dosados com ácido acético glacial, para as amostras mais básicas, também utilizado na NBR 10005:2004, ou com micropérolas de hidróxido de sódio, para as amostras mais ácidas, totalizando sempre um volume final de 40 ml de solução na amostra.

Foi pesado 6g de cada uma das amostras já trituradas, 2g em três béqueres diferentes para os três pHs testados (Figura 6). Para obter o pH requerido em cada ensaio foi adicionado 35 ml de água deionizada mantendo a amostra em agitação no agitador magnético por 2 min e medindo seu pH de forma contínua com phmetro de bancada. Dependendo do pH da mistura, era adicionado hidróxido de sódio (para amostras ácidas) ou ácido acético glacial (para amostras básicas). O volume total de solução adicionada foi de 40 ml para cada 2g de amostra. Seguindo os procedimentos descritos na NBR 10005:2004, cada béquer foi coberto com papel filme de PVC e o processo de lixiviação ocorreu em WTW OxiTop IS12 com agitação durante 18 horas. Após, as amostras foram filtradas a vácuo com papel filtro de porosidade 0,6 μm previamente lavado com solução HNO_3 1N. Após a determinação do pH final, cada extrato foi congelado em tubo falcon até seguir para análise de metais em ICP – OES, no laboratório LNP – UFPR.

Figura 6 – (a) bloco (cinza + cimento) após cura de 28 dias; (b) bloco após a moagem; (c) lixiviação por agitação durante 18 horas; (d) filtração a vácuo; (e) medição de pH; (f) extrato lixiviado

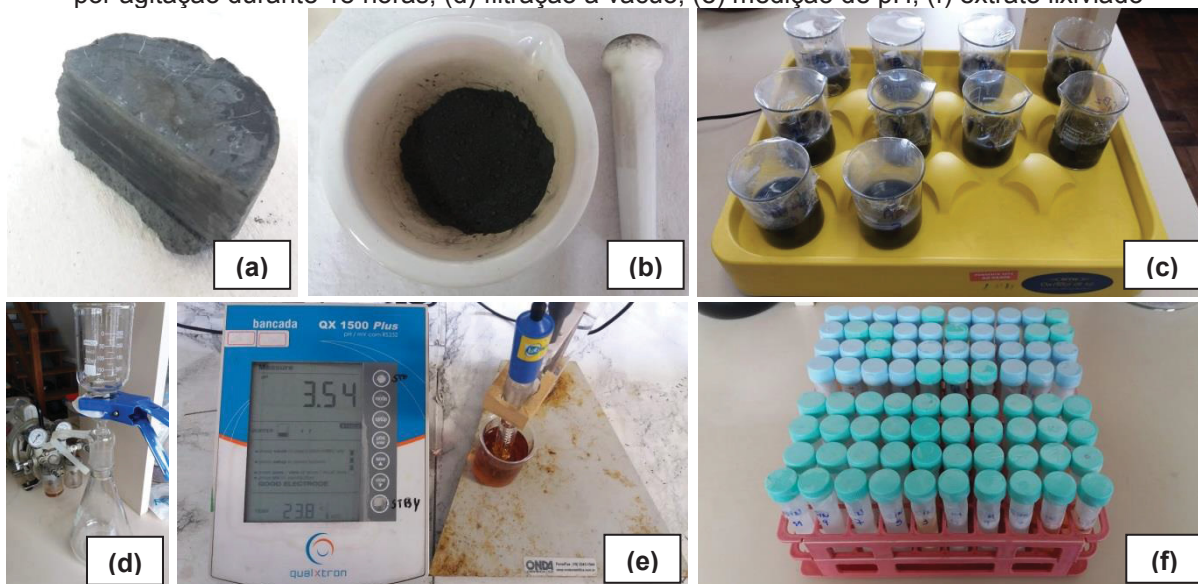
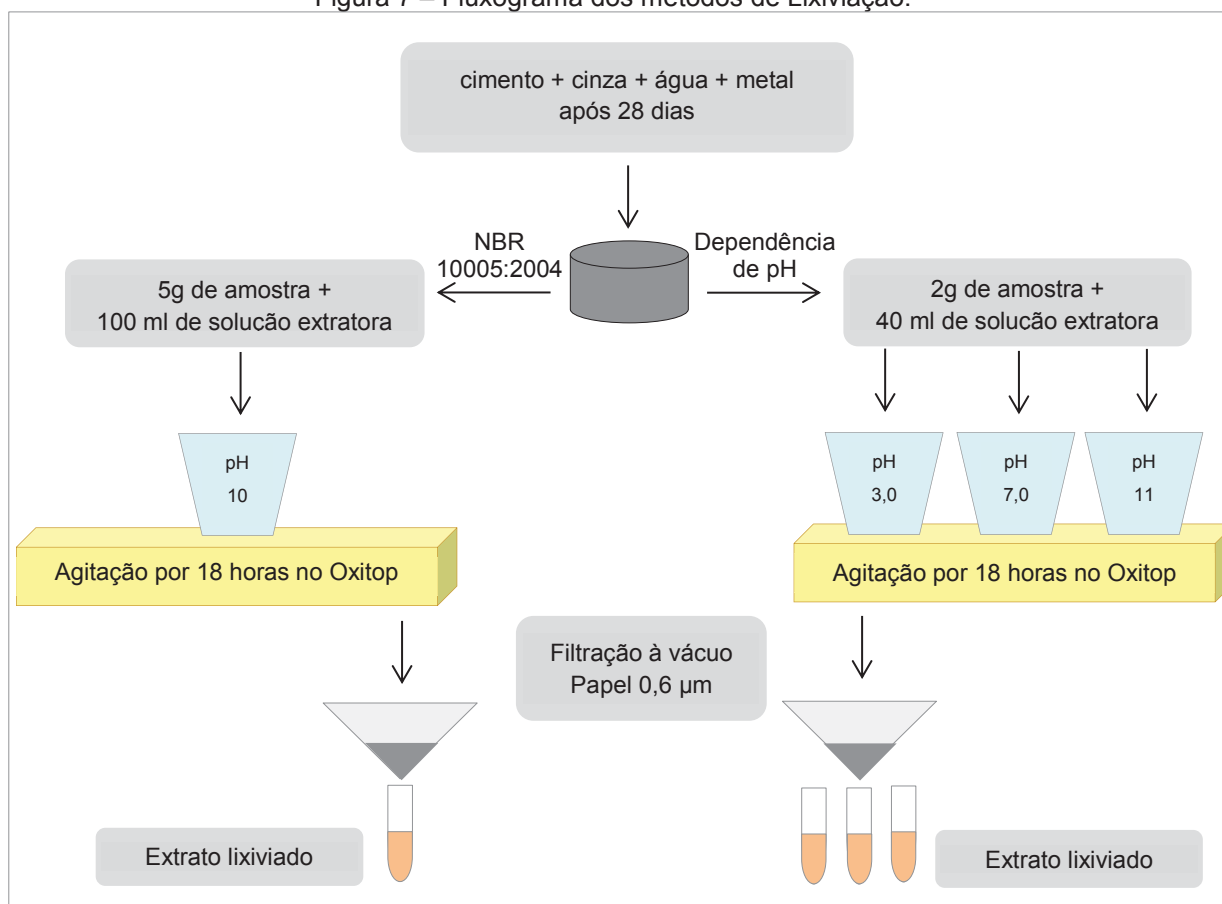


Figura 7 – Fluxograma dos métodos de Lixiviação.



3.7 ANÁLISE DE METAIS POR ICP – OES

A análise de metais, especificamente cobre (Cu) e cromo (Cr), foi realizada no laboratório LNP – UFPR, no setor de ciências agrárias, por espectrometria de emissão óptica por plasma induzido ICP – OES (Figura 8), cujos parâmetros estão descritos na tabela 2.

Tabela 2 – Condições de operação do ICP – OES

Potência (kW)	1,0
Fluxo do plasma (L/min)	15,0
Fluxo auxiliar (L/min)	1,5
Pressão do nebulizador (kPa)	200,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE E DO CIMENTO PORTLAND

A cinza volante e o cimento Portland foram analisados quanto à composição química, morfologia e conteúdo de metais cobre e cromo antes do tratamento S/S. A tabela 3 apresenta a composição química da cinza volante e do cimento Portland utilizados na pesquisa.

Tabela 3 – Composição química da cinza volante e do cimento Portland por FRX

Óxido	Cinza volante (%)	Cimento Portland (%)
SiO ₂	40,3	13,3
Al ₂ O ₃	18,6	2,5
Fe ₂ O ₃	9,4	2,3
SO ₃	6,3	3,9
K ₂ O	2,3	0,8
CaO	1,7	57,5
Na ₂ O	1,1	0,3
TiO ₂	1,0	0,2
MgO	0,9	6,2
ZnO	0,6	–
As ₂ O ₃	0,2	–
ZrO ₂	0,1	–
V ₂ O ₅	0,1	–
PbO	0,1	–
MnO	0,1	–
Perda ao fogo	17	11

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que o cimento Portland é composto majoritariamente por CaO, SiO₂ e MgO, juntos estes óxidos compõem aproximadamente 77% da massa total do cimento.

Os constituintes primários encontrados na amostra de cinza volante são SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Esses três constituintes na forma de óxido compunham aproximadamente 68% da massa total das cinzas volantes. Os mesmos óxidos componentes das cinzas volantes provenientes da queima do carvão mineral foram encontrados em outros estudos anteriores (FENG et al., 2015, RAFIEIZONOOZ et al., 2016, FERNÁNDEZ et al., 2018). Somado a esta característica, tem-se o conteúdo de CaO abaixo de 20%, que classifica a cinza como Classe F, segundo a norma americana ASTM C618 (NEVILLE, 2016). Esta classificação é esperada visto

que o carvão explorado na mina em questão é classificado como betuminoso por pesquisas já realizadas (LEVANDOWSKI; KALKREUTH, 2009, SALIN; BONOTTO, 2019).

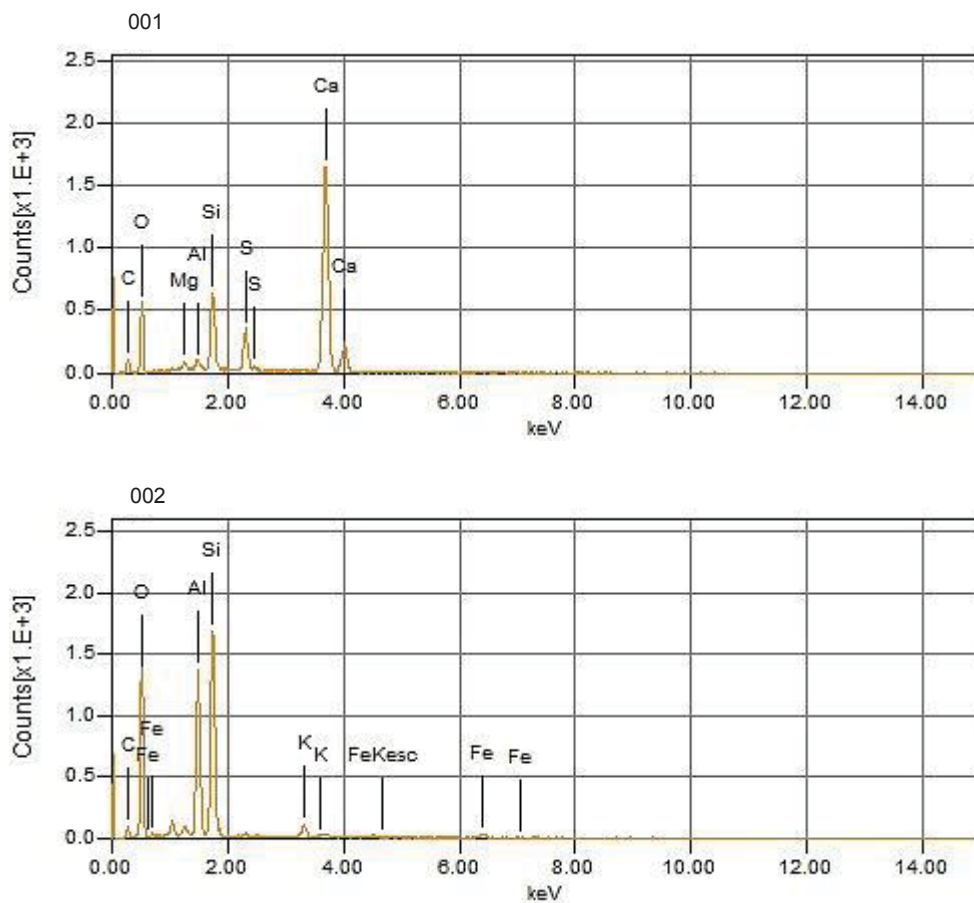
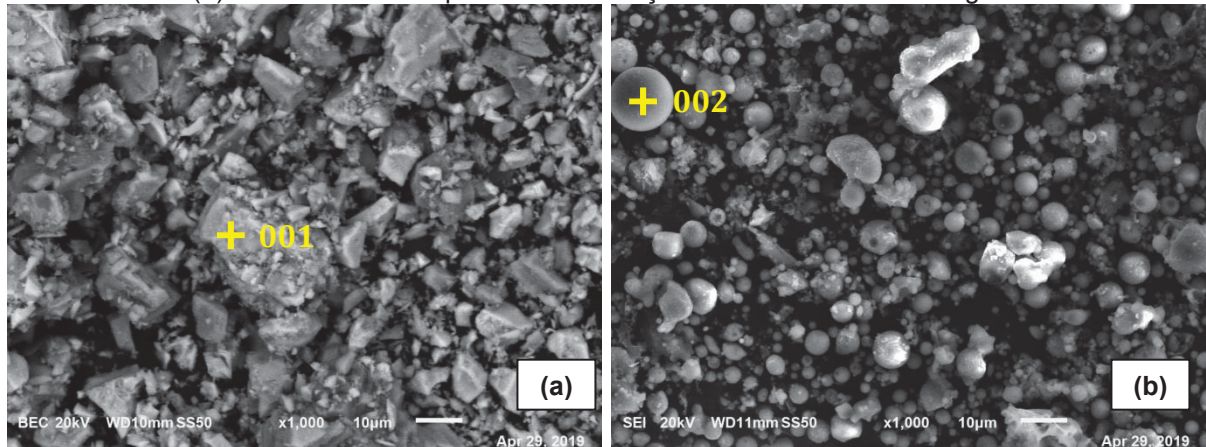
A perda ao fogo, designada por PF, é em geral definida como sendo a porcentagem mássica perdida a uma determinada temperatura e durante um determinado tempo, em relação à massa seca inicial. O valor deste parâmetro é muito dependente do tipo de sistema e das condições operatórias. Nesta pesquisa, foi determinada por gravimetria, calcinação em mufla por um período de 2 horas à temperatura de 1000 °C. Para esta configuração o valor foi de 17,0% e 11,1% para a cinza e para o cimento Portland, respectivamente. Estes valores representam a quantidade de matéria orgânica (MO) e componentes voláteis que estão presentes na amostra.

Considera-se que o teor de carbono seja igual à perda ao fogo, embora esta inclua a água combinada ou o CO₂ fixado presente (NEVILLE, 2016). Além disso, o conteúdo de matéria orgânica nas cinzas volantes pode ser considerado uma medida da eficiência da queima do carvão na usina (LEVANDOWSKI; KALKREUTH, 2009). O conteúdo de MO nas amostras de cinzas volantes em geral é significativamente baixa em sistemas de queima completa. Rafieizonooz et al. (2016), relatam que a perda ao fogo da cinza volante coletada de uma usina na Malásia é menor que 1%. O alto valor determinado pela perda ao fogo nas amostras de cinzas volantes da UTELFA, 17,0%, sugere uma contribuição alta de MO não queimada para essas amostras de cinzas. Esta característica pode ser explicada pela composição do carvão extraído na região. De acordo com Salim e Bonotto (2019) se trata de um carvão betuminoso altamente volátil com umidade de 6% e matéria volátil de 28,8%.

Com relação ao cimento Portland, a perda ao fogo indica a extensão da carbonatação e da hidratação do óxido de cálcio e do magnésio livres devido à exposição ao ar. De acordo com Neville (2016), o teor máximo de perda ao fogo para ensaio à 1000 °C estabelecido pela BS EN 197-1:2000 é de 5%. O valor encontrado na amostra de cimento Portland utilizada foi mais alta, 11,1%. Este valor reflete o tempo de exposição ao ar a que a amostra de cimento foi submetida desde sua fabricação até ser realizada a análise, o que resultou no processo de carbonatação.

As imagens de MEV com aumento de 1000x do cimento Portland e da cinza volante brutas são apresentadas na figura 9. A textura das partículas de ambas as amostras compreende um pó finamente dividido bem como pequenos aglomerados.

Figura 8 – Imagens de MEV com ampliação de 1000x das amostras brutas de (a) cimento Portland e (b) cinza volante e espectros de formações selecionadas nas imagens



Com relação ao cimento Portland pode-se constatar que as partículas que o constituem tem dimensões bastante variáveis de formatos irregulares. Uma análise

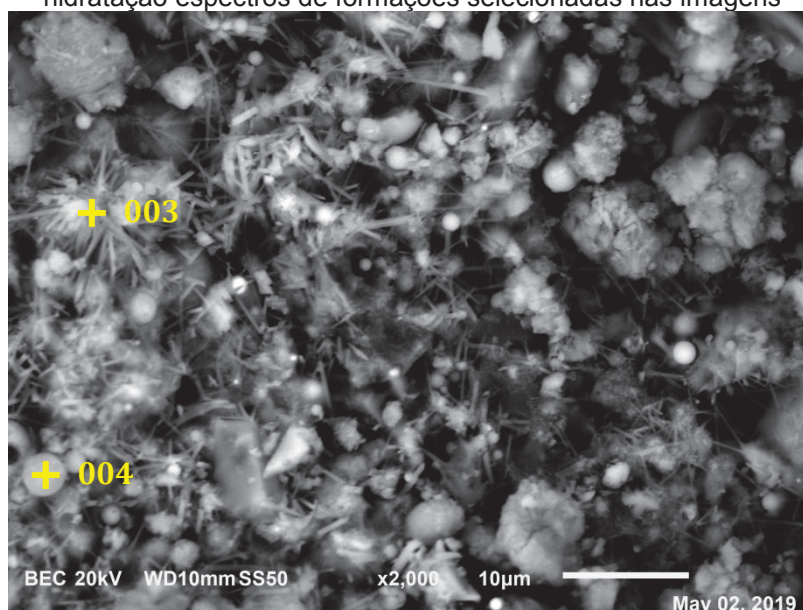
visual dos resíduos de incineração (cinzas volantes) pode dar uma indicação acerca da eficiência da combustão a que o carvão mineral foi submetido, bem como o eventual processamento requerido para dar um destino final ao material. Pode-se dizer que as partículas da cinza volante se apresentam de diversos tamanhos podendo-se identificar majoritariamente partículas esféricas e de formatos irregulares. Os mesmos resultados foram encontrados em estudos anteriores sobre os aspectos morfológicos do cimento Portland e da cinza volante (YAO et al., 2015, RAFIEIZONOOZ et al., 2016, KOSHY; SINGH, 2016, Wang et al., 2018).

Foram selecionadas duas formações 001 e 002, do cimento Portland e da cinza volante respectivamente, que também são apresentados na figura 9. O espectro da formação 001 mostra que esta tem composição majoritária de Ca, Si, Al, Mg e S. Este resultado é coerente dada a composição química apresentada para o cimento na análise de FRX (Tabela 3). O espectro da formação 002 da cinza sugere que os constituintes majoritários são Si, Al, Fe e K, também coerente com os resultados da tabela 3.

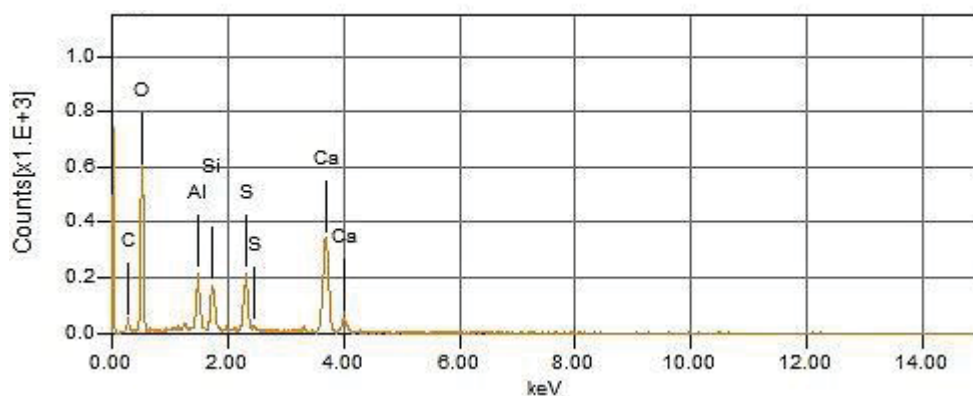
Na figura 10 é apresentada a imagem de MEV com aumento de 2000x de uma amostra na proporção cinza/cimento 1:1, após 28 dias da hidratação. Visualmente observa-se uma matriz totalmente diferente das amostras em seu estado bruto, apresentados na figura 9. A imagem apresenta em sua maioria aglomerados e formações irregulares, produtos da hidratação do cimento, além de partículas esféricas, caracterizando a presença da cinza volante.

Foram selecionadas na imagem duas formações, 003 e 004. Na formação 003 é visível a presença dos compostos CSH que formam a etringita, o crescimento radial de cristais no formato de agulhas que resulta da hidratação do cimento. Observa-se que esta formação se desenvolve aprisionando outras partículas, criando os aglomerados amorfos. O espectro da formação 003 afirma composição majoritária de Ca, Si e Al, conforme esperado para os compostos CSH. A formação 004 selecionada (Figura 10) é esférica, assim como a 002 da cinza na figura 9. Seu espectro determina composição majoritária de Si, Al, Fe e K, assim como na formação 002, o que confirma esta ser uma partícula da cinza volante.

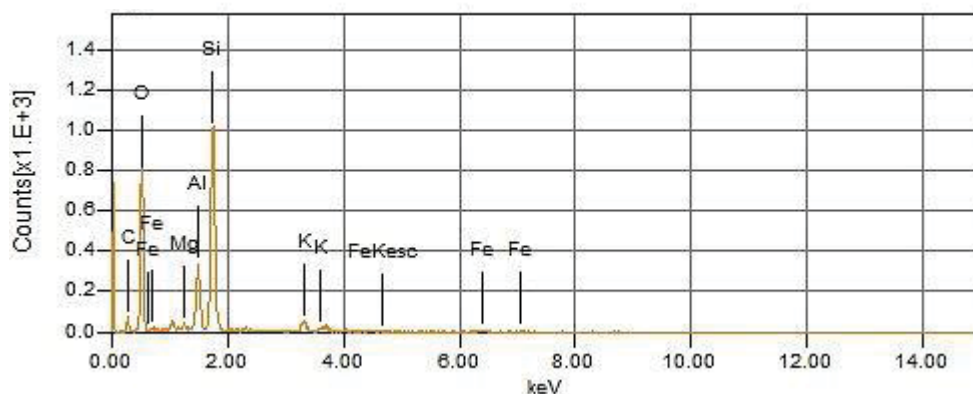
Figura 9 – Imagem de SEM com ampliação de 2000x da amostra cimento/cinza (1:1) após 28 dias da hidratação espectros de formações selecionadas nas imagens



003



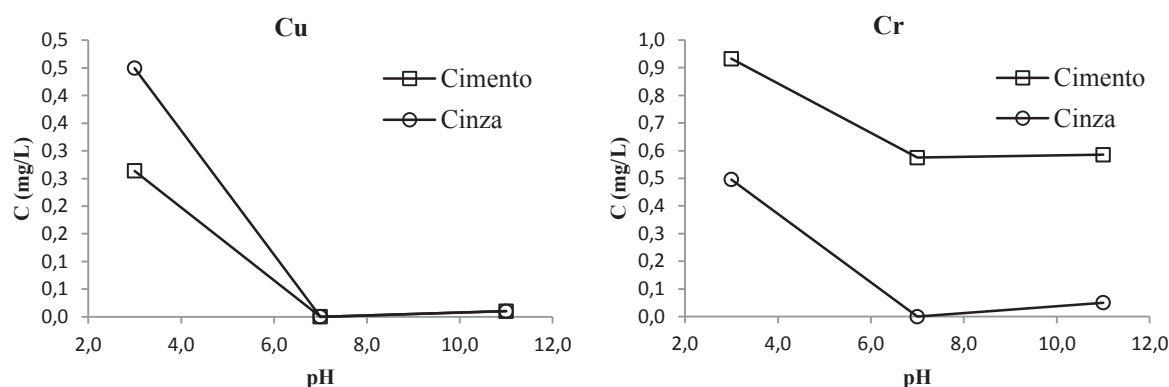
004



Os extratos lixiviados obtidos de dois métodos diferentes (descritos na seção 3.6) das amostras brutas de cimento Portland e cinza volante foram analisados em ICP – OES para saber seu conteúdo de Cu e Cr. Os resultados da metodologia de

lixiviação com dependência de pH para metais, dado por Sobiecka (2013), são apresentados na figura 11. Os resultados mostram que há presença de Cu e Cr no cimento Portland e na cinza volante que podem ser lixiviados para o meio.

Figura 10 – Resultados da concentração de Cu e Cr obtidos pelo teste de lixiviação com dependência de pH realizado nas amostras brutas de cimento Portland e cinza volante



Levandowski e Kalkreuth (2009) encontraram nas cinzas volantes da UTELFA concentrações significativas de Cu e Cr para uma extração total de metais, 65 mg/L e 120 mg/L respectivamente. Na figura 11 pode-se observar que os valores são significativamente mais baixos por se tratar de resultados de ensaio de lixiviação.

O teste de lixiviação em diferentes pHs auxilia na identificação do comportamento da solubilidade de metais em diferentes cenários. Com base nos resultados, dentre os cenários de três diferentes pHs testados neste método, as maiores concentrações lixiviadas de Cu e Cr para as duas amostras foram obtidas em meio ácido, com pH 3,0. As concentrações lixiviadas diminuem drasticamente em pH 7,0 e voltam a aumentar discretamente em pH 11,0. De acordo com Yakubu et al. (2018), em $\text{pH} > 4$, os níveis de metais pesados lixiviados tendem a diminuir drasticamente. Esta análise da lixiviação em diferentes cenários de pH pode apontar o possível efeito da cinza volante ao longo do tempo devido aos fatores externos. Com o tempo a cinza volante pode liberar metais para o aterro se o pH mudar.

Na tabela 4 são apresentados os resultados das concentrações de Cu e Cr nos lixiviados segundo as duas metodologias utilizadas (descritas na seção 3.6) para o cimento Portland e para a cinza volante. Do teste de dependência de pH foi

utilizado o valor dado pela lixiviação em pH 3,0, visto que este obteve a maior concentração lixiviada conforme a figura 11.

Tabela 4 – Resultados da concentração de Cu e Cr obtidos pelos dois testes de lixiviação realizados nas amostras brutas de cimento Portland e cinza volante

Amostras	Ensaio de Lixiviação	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)
Cimento	NBR 10005:2004	0,482	0,007
	Ph 3,0	0,932	0,264
Cinza	NBR 10005:2004	0,442	0,799
	Ph 3,0	0,495	0,449

O anexo F da NBR 10004:2004, que contém a concentração limite máxima no extrato obtido do ensaio de lixiviação, define que a concentração máxima de cromo total não deve passar de 5,0 mg/L. O valor da concentração de cromo obtido na presente pesquisa para cimento Portland e cinza volante foram 0,482 mg/L e 0,442 mg/L respectivamente. Estes valores estão abaixo do limite de concentração máxima definida pela norma, portanto, para cromo total somente, a cinza volante da UTELFA é classificada como resíduo não perigoso. Para que haja uma classificação definitiva da periculosidade da cinza gerada na usina com relação aos inorgânicos, se faz necessária a análise de outros metais pesados contidos na referida norma.

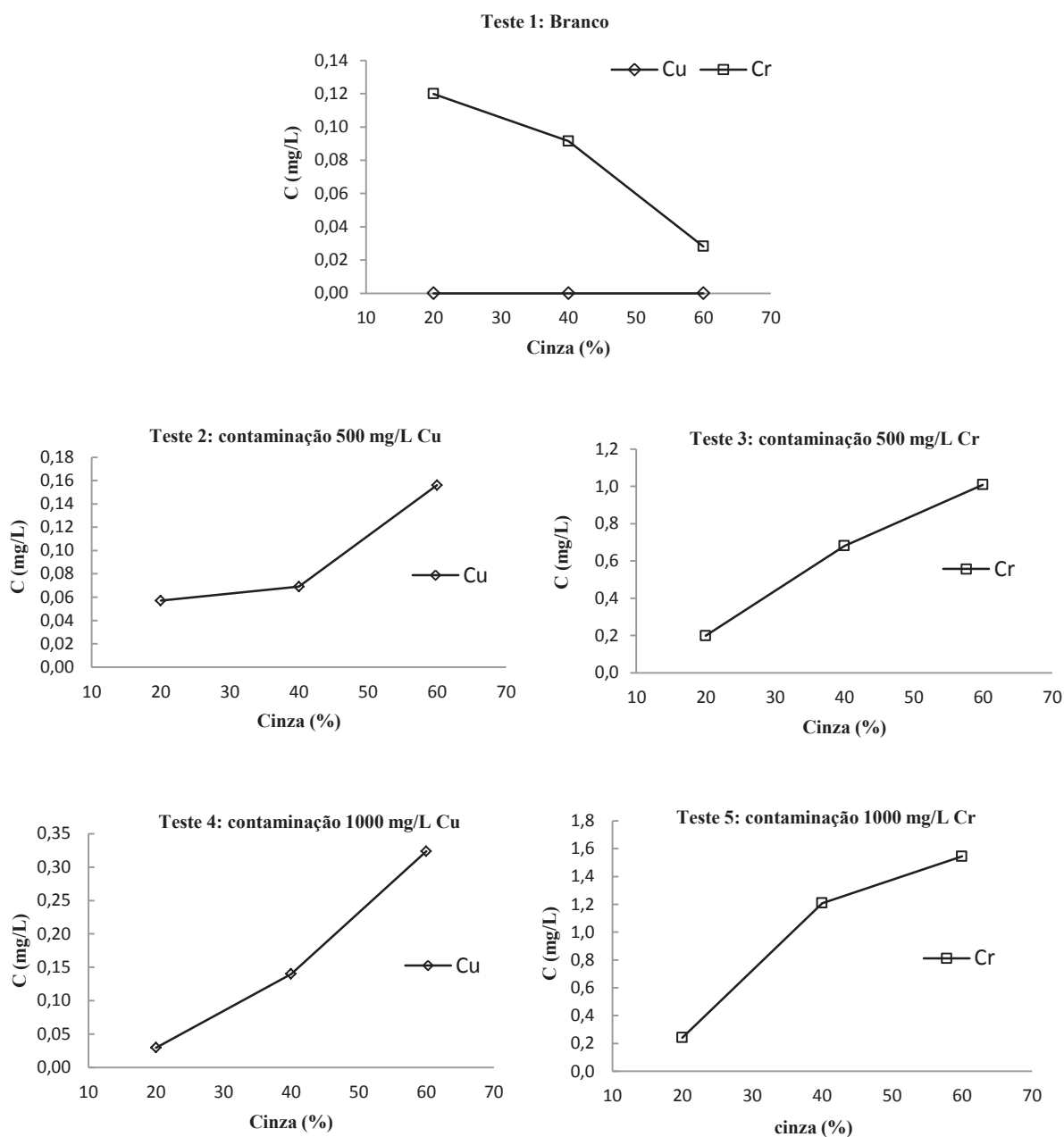
4.2 LIXIVIAÇÃO DAS MATRIZES PÓS-TRATAMENTO

A S/S da cinza volante foi medida com base nos resultados da lixiviação dos metais Cu e Cr, lixiviados por meio de dois métodos distintos (descritos no item 3.6).

São apresentados os resultados da lixiviação das amostras com 20%, 40% e 60% de cinzas para todos os cinco testes, pela NBR 10005:2004 na figura 12, e pelo teste de dependência de pH na figura 13.

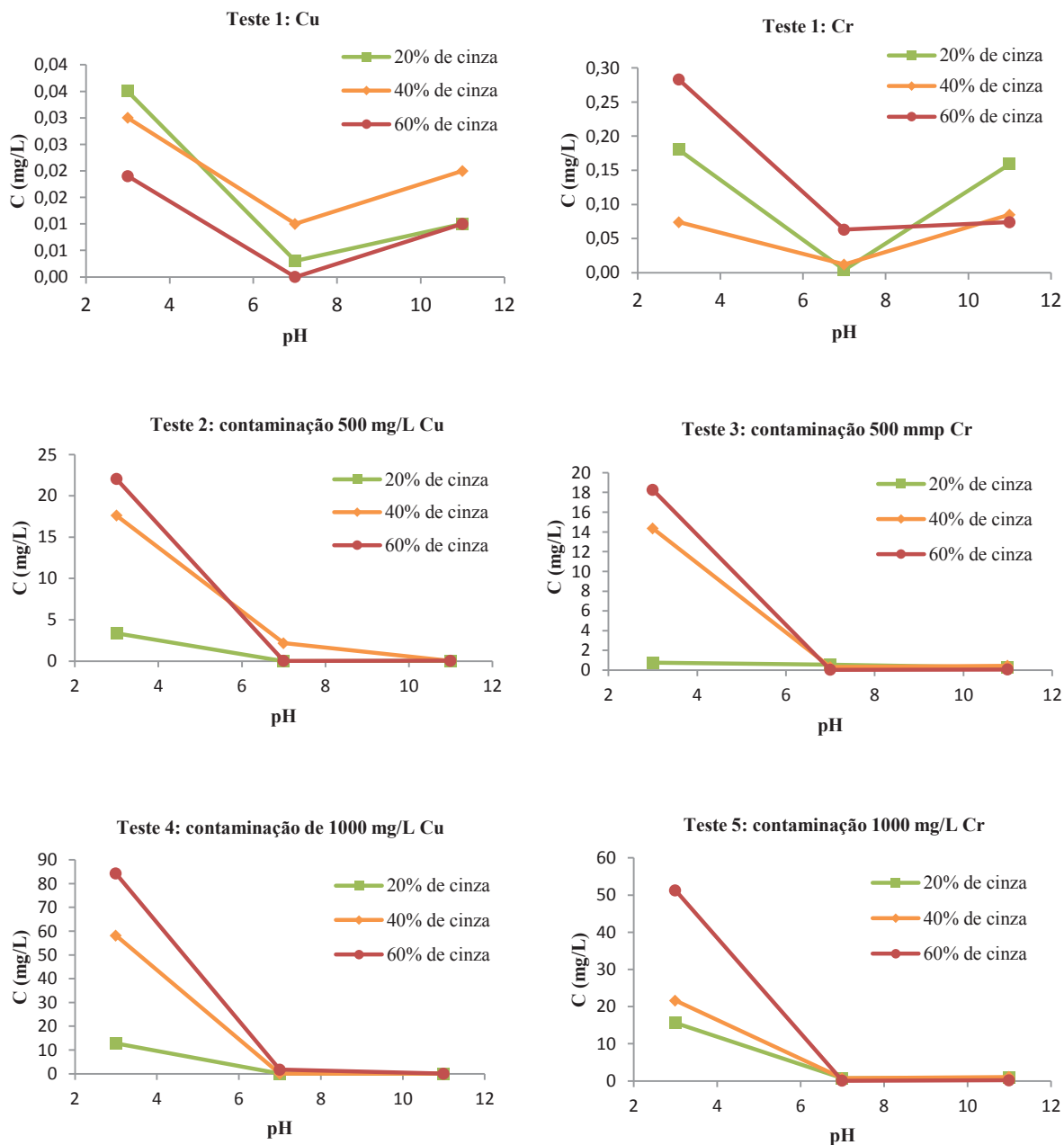
Os resultados apresentados na figura 12 mostram que há uma tendência de lixiviação maior em amostras cujo teor de cinzas volantes é maior, 60%>40%>20%, exceto para o teste 1, onde não há contaminação de metal. Isto quer dizer que, em geral, houve maior estabilização nas amostras que continham menor quantidade de cinza volante, 20%. Este resultado é esperado dada a maior quantidade de cimento Portland disponível para que o tratamento seja realizado.

Figura 11: Resultados da lixiviação de Cu e Cr para as amostras com 20%, 40% e 60% de cinza volante para todos os cinco testes pelo método NBR 10005:2004



A concentração máxima de cromo total não deve passar de 5,0 mg/L, conforme o anexo F da NBR 10005:2004. Este critério é atendido em todos os testes de lixiviação apresentados na figura 12, mesmo naqueles contaminados com metais em 500 mg/L e 1000 mg/L. Este fato sugere que o tratamento S/S com cimento Portland é adequado para cinzas volantes com contaminação de até 1000 mg/L de Cr em misturas contendo até 60% de cinzas.

Figura 12 – Resultados da lixiviação de Cu e Cr para as amostras com 20%, 40% e 60% de cinza volante para todos os cinco testes pelo método de dependência de pH



Embora o teste de lixiviação descrito pela NBR 10005:2004 seja utilizado oficialmente como forma de classificação para resíduos, Sobiecka (2013) afirma que o teste de dependência pH auxilia na identificação do comportamento da solubilidade de metais em diferentes cenários a que o resíduo pode estar sujeito no meio ambiente, fazendo deste o método escolhido nesta pesquisa para comparação com os resultados obtidos pela norma.

Com relação ao conteúdo de cinzas, assim como observado nas análises pela metodologia da NBR 10005:2004, as amostras que mais foram estabilizadas foram as que continham menores quantidades de cinzas volantes em massa, 20%, fato explicado pelo maior conteúdo de cimento Portland disponível para estabilizar o resíduo em questão.

Dentre os três diferentes cenários testados no método de dependência de pH, as maiores concentrações lixiviadas de Cu e Cr para todos os cinco testes foram obtidas em meio ácido, com pH 3,0. Acima deste valor as concentrações lixiviadas diminuem drasticamente.

Diferentemente dos resultados obtidos na figura 12, pode-se observar na figura 13 que o limite de 5 mg/L para Cr total no lixiviado não é atendido em todos os testes, somente o teste 1 e o teste 2 com 20% de cinzas atende este critério. Vale lembrar que se tratam das mesmas amostras analisadas. Entretanto, o método estabelecido pela norma define uma solução de extração, a qual em contato com a amostra alcança valores de pH acima de 7, o que explica a baixa concentração dos metais no lixiviado.

4.3 EFICIÊNCIA NA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS

A eficiência de retenção de metais após o tratamento S/S com base em cimento Portland foi medida pelo percentual lixiviado de metal em relação à contaminação inicial adicionada, dada pela seguinte equação:

$$ER\% = 100 \frac{(m_0 - m_L)}{m_0} \quad (1)$$

onde:

ER% = Eficiência de Retenção (%)

m_0 = massa inicial (mg)

m_L = massa lixiviada (mg)

Os resultados obtidos pelo método descrito na norma NBR 10005:2004 são apresentados na tabela 5. Estes mostram eficiência acima de 99,99% para imobilização de Cu e Cr, reafirmando a sua eficácia no tratamento de resíduos contendo metais.

Tabela 5 – Eficiência de retenção de metais pelo método NBR 10005:2004

Metal	Contaminação (mg/L)	Amostra	Cinza (%)	Lixiviado (mg/L)	ER (%)
Cu	500	T2A20	20	0,0569	99,9994
		T2A40	40	0,0689	99,9994
		T2A60	60	0,1561	99,9992
	1000	T4A20	20	0,0297	99,9998
		T4A40	40	0,1401	99,9994
		T4A60	60	0,3238	99,9991
Cr	500	T3A20	20	0,1983	99,9979
		T3A40	40	0,6806	99,9946
		T3A60	60	1,0086	99,9946
	1000	T5A20	20	0,2408	99,9987
		T5A40	40	1,2090	99,9952
		T5A60	60	1,5444	99,9959

Os resultados dados pelo método de dependência de pH são apresentados na tabela 6. Para pH 7 e pH 11 os resultados dados pelo teste apresentam eficiência de retenção similar aos resultados dados pela norma, acima de 99,99%. Porém, em pH 3 os valores caem, chegando ao valor mínimo de 99,76% na amostra com 60% de cinzas e contaminada com 1000 mg/L de Cu.

Tabela 6 – Eficiência de retenção de metais pelo método de dependência de pH

Metal	Contaminação (mg/L)	Amostra	Cinza (%)	ER (%)		
				pH 3	pH 7	pH 11
Cu	500	T2A20	20	99,9643	100,0000	99,9999
		T2A40	40	99,8591	99,9826	99,9999
		T2A60	60	99,8825	99,9998	99,9997
	1000	T4A20	20	99,9321	99,9999	100,0000
		T4A40	40	99,7674	99,9999	100,0000
		T4A60	60	99,7654	99,9953	99,9999
Cr	500	T3A20	20	99,9919	99,9942	99,9972
		T3A40	40	99,8852	99,9975	99,9964
		T3A60	60	99,9026	99,9998	99,9997
	1000	T5A20	20	99,9167	99,9959	99,9956
		T5A40	40	99,9135	99,9971	99,9958
		T5A60	60	99,8633	99,9998	99,9995

É observado em ambos os resultados (Tabelas 5 e 6) que a eficiência de retenção diminui conforme a quantidade de cinzas aumenta na amostra, os melhores resultados são para amostras com 20% de cinzas volantes. Embora o menor teor de cimento nas amostras resulte em menor taxa de retenção, os valores são significativamente altos, acima de 99,76%. Cerbo et al. (2017) e Al-Kindi (2019) também observaram esta característica, eles afirmam que a alta porcentagem de cimento na mistura é o que leva a um aumento na eficiência do tratamento e que isto significa que a quantidade adicional de cimento teve um impacto positivo na capacidade de fixação da matriz.

Como forma de explicar a retenção de metais Daniil et al. (2018) constatou, com uso de espectroscopia de raios – X por dispersão de energia, que em áreas com maior concentração de cromo as concentrações de Si e Al foram geralmente mais baixas. De acordo com os autores isso pode corroborar com a substituição parcial de Al ou Si por Cr nas matrizes pós-tratamento, fazendo com que estes metais sejam imobilizados na matriz. Em estudo semelhante, Wang et al. (2015) relatou que os resultados da extração de lixiviados revelam que a adição de agentes solidificantes na amostra de cinza volante reduz a intensidade de liberação de metais pesados e metais potencialmente tóxicos e os transforma de móveis em metais estáveis com baixa solubilidade, o que é consistente com os resultados de solidificação de metais acima mencionados.

Ma et al. (2019) comparou a eficiência de retenção de metais em agentes quelantes com a utilização do cimento Portland. Estes agentes quelantes são produtos químicos comerciais comumente usados para capturar metais pesados em cinzas volantes. Os melhores resultados apresentados foram obtidos pelo tratamento com cimento. Os autores também citam vantagens no uso do cimento: solidificar metais pesados, baixo custo, baixa permeabilidade dos produtos de solidificação e alta tolerância ao estresse químico.

Dados os resultados e com base na literatura disponível, a utilização de cimento Portland para o tratamento S/S da cinza volante se apresentou eficiente para metais. Estudos semelhantes também obtiveram resultados satisfatórios (SOBIECKA, 2013, MONTANÉS et al., 2014, WANG et al., 2015, VERMA et al., 2016, ZHANG et al., 2016, WANG et al., 2018, WANG et al., 2018b, YAKUBU et al., 2018).

Como forma de avaliação, a metodologia dada pela NBR 10005:2004 é a utilizada para classificar o resíduo, e esta apresentou eficiência na retenção de metais acima de 99,99%, permitindo sua utilização em misturas com no mínimo 40% de cimento e contaminação máxima de 1000 mg/L. Cabe lembrar que dados os resultados da metodologia de lixiviação com dependência de pH, é importante que haja o monitoramento constante do resíduo quando se trata de metais, pois a alteração das condições de pH podem solubilizá-los tornando-os disponíveis para o meio.

5 CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos na presente pesquisa conclui-se que a cinza volante gerada na UTEFLA é proveniente de carvão betuminoso com alto teor de matéria orgânica, classificada como resíduo não perigoso para composição de cromo total, conforme NBR 10005:2004. A cinza sofre combustão incompleta no processo de queima, o que explica sua alta perda ao fogo de 17% por gravimetria. Por outro lado, a alta perda ao fogo do cimento Portland, 11% é explicada pela carbonatação do mesmo por elevado tempo de exposição ao ar desde sua fabricação.

A morfologia das amostras obtidas do MEV confirmou a estrutura das partículas esféricas predominantes na cinza volante e partículas amorfas no cimento Portland, conforme relatado na literatura. Também foi possível observar os produtos da hidratação do cimento Portland em uma amostra cinza/cimento (1:1), analisada após 28 dias de cura. Nela confirmou-se a presença dos compostos CSH, os quais são responsáveis pela solidificação no tratamento S/S com base em cimento.

Com base nos resultados obtidos dos dois testes de lixiviação, com relação à porcentagem de cinza na mistura, observou-se que as amostras que continham 20% de cinzas foram as que lixiviaram menos metais, ou seja, a eficiência de retenção foi maior nestas amostras. Isto por que uma maior quantidade de cimento Portland, 80%, estava disponível para estabilização e solidificação.

Os resultados do teste de dependência de pH relataram uma maior concentração lixiviada de ambos metais em pH 3 para quaisquer misturas de cinza/cimento, este dado reflete o aumento da solubilidade que alguns metais sofrem quando imersos em meios ácidos.

A lixiviação de metais por meio da metodologia descrita na norma atendeu o limite estabelecido de 5 mg/L de Cr em extrato lixiviado para todos os testes. Conclui-se então que resíduos de cinzas contaminados com até 1000 mg/L de Cr podem ser estabilizados em misturas com no mínimo 40% de cimento. Entretanto, este limite para Cr não foi atendido em todos os testes obtidos pela lixiviação com dependência de pH, somente no teste 1 e no teste 2 com 20% de cinzas. Esta característica faz desta metodologia mais restritiva, por abranger uma faixa de pHs, levando em consideração mais cenários possíveis a que a amostra poderá ser submetida no ambiente. Por este motivo, a presente pesquisa vem ressaltar a

importância de testes de dependência de pH quando o resíduo a ser tratado pode conter metais. Sobretudo quando o destino final é a sua deposição em aterros, os resíduos estabilizados com cimento devem passar por constante monitoramento.

A S/S da cinza volante com base em cimento Portland mostrou-se eficiente pelos resultados apresentados, pois esta atendeu o limite de Cr estabelecido pela norma no ensaio dado pela NBR 10005:2004, com eficiência de retenção acima de 99,99%, além de ser um método barato e de fácil manuseio.

Esta pesquisa incentiva a continuidade dos estudos na área. Partindo do princípio que os resíduos de cinza volante podem ser estabilizados com cimento Portland para deposição em aterro, uma melhor forma de utilização seria o reaproveitamento destes na construção civil, como aditivo no concreto, desde que sejam atendidos os parâmetros necessários para sua utilização.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT NBR 10005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2004.
- AL-KINDI, G. Y. Evaluation the Solidification/Stabilization of Heavy Metals by Portland Cement. *Journal of Ecological Engineering*, v. 20, p. 91-100, 2019.
- BASU, M.; PANDE, M.; BHADORIA, P. B. S.; MAHAPATRA, S. C. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science*, v. 19, p. 1173-1186, 2009.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia/Empresa de Pesquisa Energética. NOTA TÉCNICA PR 04/18 – Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050. Rio de Janeiro, 2018.
- CERBO, A. A. V.; JR, F. B.; CHEN, T. C.; LU, M. C. Solidification/stabilization of fly ash from city refuse incinerator facility and heavy metal sludge with cement additives. *Environ Sci Pollut Res*, v. 24, p. 1748-1756, 2017.
- DANIIL, A.; DIMITRAKOPULOS, G. P.; VARITIS, S.; VOURLIAS, G.; KAIMAKAMIS, G.; PANTAZOPOULOU, E.; PAVLIDOU, E.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAKOSTAS, T.; KOMNINO, P. Stabilization of Cr-rich tannery waste in fly ash matrices. *Waste Management & Research*, v. 36, p. 818-826, 2018.
- FENG, J.; ZHANG, R.; GONG, L.; LI, Y.; CAO, W.; CHENG, X. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. *Materials and Design*, v. 65, p. 529-533, 2015.
- FERNÁNDEZ, A.; CALVO, J. L. G.; ALONSO, M. C. Ordinary Portland Cement composition for the optimization of the synergies of supplementary cementitious materials of ternary binders in hydration processes. *Cement and Concrete Composites*, v. 89, p. 238-250, 2018.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.
- GARTNER, E.; MARUYAMA, I.; CHEN, J. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, v. 97, p. 95-106, 2017.
- HISTÓRIA DE FIGUEIRA – PR. IBGE, 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/figueira/historico>>. Acesso em: 07 out. 2019.

HUNCE, S. Y.; AKGUL, D.; DEMIR, G.; MERTOGLU, B. Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials. *Waste Management*, v. 32, p. 1394-1400, 2012.

JUNIOR, C. A. F.; SANTOS, S. C. A.; SOUZA, C. A. G.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Cerâmica*, São Paulo, v. 58, p. 43-52, 2012.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 1460-1472, 2016.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 77, p. 269-281, 2009.

MA, M.; CHEN, D.; PAN, M.; GU, T.; ZHONG, L.; CHEN, G.; YAN, B.; CHENG, Z. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 247, p. 169-177, 2019.

MONTAÑÉS, M. T.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; ROUX, M. S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. *Journal of Environmental Management*, v. 143, p. 71-79, 2014.

MUSHTAQ, F., ZAHID, M., BHATTI, I. A., NASIR, S., HUSSAIN, T. Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 240, p. 27-46, 2019.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do concreto*. 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2016.

OECD/IEA. *World Energy Outlook 2015*. Paris, 2015. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015.pdf>> Acesso em: 14 ago. 2019.

QUINA, M. M. J. *Processos de inertização e valorização de cinzas volantes: incineração de resíduos sólidos urbanos*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2005.

RAFIEIZONOOZ, M.; MIRZA, J.; SALIM, M. R.; HUSSIN, M. W.; KHANKHAJE, E. Investigation of coal bottom ash and fly ash in concrete as replacement for sand and cement. *Construction and Building Materials*, v. 116, p. 15-24, 2016.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil. *Boletim Técnico, Cientec*, Porto Alegre, v. 36, 2016.

SALIM, L. A.; BONOTTO, D. M. Radon exhalation rate and indoor exposure in a Brazilian coal mine. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 320, p. 587-595, 2019.

SHAIKH, F. U. A.; SUPIT, S. W. M. Compressive strength and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concretes containing ultrafine fly ash (UFFA). *Construction and Building Materials*, v. 82, p. 192-205, 2015.

SIRIRUANG, C.; TOOCHINDA, P.; JULNIPITAWONG, P.; TANGTERMSIRIKUL, S. Captura de CO₂ utilizando cinzas volantes de usinas movidas a carvão e aplicações de cinza volante capturada com CO₂ como aditivo mineral para concreto. *Journal of Environmental Management*, v. 170, p. 70-78, 2016.

SOBIECKA, E. Investigating the chemical stabilization of hazardous waste material (fly ash) encapsulated in Portland cement. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, v. 10, p. 1219-1224, 2013.

TANG, Q.; LIU, Y.; GU, F.; ZHOU, T. Solidification/Stabilization of Fly Ash from a Municipal Solid Waste Incineration Facility Using Portland Cement. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.

TONIOLO, N.; BOCCACCINI, A. R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. *Ceramics International*, v. 43, p. 14545-14551, 2017.

USINA TERMELÉTRICA DE FIGUEIRA. COPEL Pura Energia. 2018. Disponível em: <<https://www.copel.com/hpcopel/root/index.jsp>>. Acesso em: 07 out. 2019.

VERMA, C.; MADAN, S.; HUSSAIN, A. Heavy metal contamination of groundwater due to fly ash disposal of coal-fired thermal power plant, Parichha, Jhansi, India. *Cogent Engineering*, v. 3, 2016.

WANG, F. H.; ZHANG, F.; CHEN, Y. J.; GAO, J.; ZHAO, B. A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 300, p. 451-458, 2015.

WANG, Y.; HAN, F.; MU, J. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, v. 160, p. 818-827, 2018.

WANG, Y. S.; DAI, J. G.; WANG, L.; TSANG, D. C. W.; POON, C. S. Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement. *Chemosphere*, v. 190, p. 90-96, 2018b.

YAKUBU, Y.; ZHOU, J.; PING, D.; SHU, Z.; CHEN, Y. Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Environmental Management*, v. 207, p. 243-248, 2018.

YAO, Z. T.; JI, X. S.; SARKER, P. K.; TANG, J. H.; GE, L. Q.; XIA, M. S.; XI, Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, v. 141, p. 105-121, 2015.

ZHUANG, X. Y.; CHEN, L.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; YU, W. H.; WANG, H. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, v. 125, p. 253-267, 2016